

金属/ポリイミド薄膜における界面密着強度と影響因子

著者	宮村 剛夫
号	53
学位授与番号	4152
URL	http://hdl.handle.net/10097/42566

氏 名	みやむら たけ お 宮 村 剛 夫
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成21年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	金属/ポリイミド薄膜における界面密着強度と影響因子
指 導 教 員	東北大学教授 小池 淳一
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 小池淳一 東北大学教授 山中一司 東北大学教授 丸山公一

論文内容要旨

現代における電子機器の高性能化は電子部品等の小型化や高密度化によって、同じ体積中により多くの機能を与えることで成し遂げられてきた。その結果、集積回路や周辺部品の顕著な高密度化に伴う信頼性の低下を回避することが高性能化へ向けた技術的課題の一つとなっている。本論文はこのような課題のうち、集積回路の接続等に用いられるフレキシブル回路基板 (FPC) の界面密着強度の信頼性に関する研究報告である。

金属とポリイミドの界面密着強度は容易には得られるものではなく、また熱負荷によって界面の密着強度が低下してしまうなど信頼性に影響を及ぼす問題があるため、これらを改善すべく多くの技術開発が行われてきた。しかしながら、依然として密着強度低下の問題が残り、高い密着強度を得ることは困難とされている。また、それらの取り組みは様々な改善策を提案するものであるが故に、密着強度の原理、現象の理解には繋がっておらず、密着強度の学術的観点からの基礎は不十分なままとなっている。本論文はこのような学術基盤の欠落に研究の意義があると考え、金属/ポリイミド界面の密着強度が熱負荷で低下する原因の理解を主な目的とし、熱処理雰囲気依存性の観点から現象を詳細に理解して密着強度低下のメカニズムの解明を行った。本論文では配線材料である Cu (銅) に加え、学術的に多くの知見が得られている Cr (クロム)、実用的に重要と考えられる Ni (ニッケル) と Ni-Cr 合金とポリイミドとの界面に関して研究を行った。

過去の文献では Cu はポリイミド中へ拡散することが報告されているが、近年の高密度 FPC 向けの、スパッタ成膜と鍍金によって作製された Cu ポリイミド膜では、界面近傍の組織変化が理解されていないために、拡散が密着強度に及ぼす影響が十分に理解されていない。また、この種の拡散には熱処理雰囲気依存性があることが報告されているが、その詳細は明確になっていなかった。図1に示すように、

大気中熱処理後では厚さ 80nm 程度の主に Cu_2O 酸化物からなる拡散層が形成されていたが、雰囲気の影響がない真空中熱処理後では形成されなかった。また、様々な雰囲気条件、熱処理条件で実験を行ったところ、拡散層は酸素が含まれる条件のみで形成され、その層成長は対数則に従うと共に熱活性化エネルギーは 19.8kJ/mol となり、Cu の低温表面酸化における値に近いものであった。一方、この拡散層近傍では Cu/Cu-oxide 界面に極めて薄い炭素から構成される層が存在していた。XPS 分析、FTIR 分析の結果、この炭素層はポリイミドの分解に伴って形成されたものと考えられ、不均一な密着強度低下に寄与していた。以上の結果から、拡散層形成の銅によるポリイミドの分解にあり、過去の文献における拡散層があるということが明らかとなった。

ポリイミドとの反応性が高いとされている Cr では、Cu のように密着強度が低下する結果が得られた。過去に報告されている酸素の影響による界面近傍 Cr の酸化が挙げられるが、本実験のない真空中における熱処理でも密着強度が低下した。文献から考えると、大気中における密着強度低下の原因は界面近傍における酸化物形成によって、Cr とポリイミドの電荷移動による錯体結合が阻害されたためと考えられる。一方、真空中では剥離が界面ではなく界面近傍におけるポリイミド中で生じていることなどから、密着強度の低下は界面近傍のポリイミドが強度劣化したためと考えられ、XPS 分析において界面近傍ポリイミドの組成変化が確認された。すなわち、これまで多くの文献が Cr/ポリイミド界面の密着強度低下の原因を雰囲気の影響による界面の酸化と考えてきたが、雰囲気の影響が無い条件においてもポリイミド自体の強度に依存して密着強度が減少することが理解された。

密着強度の低下は酸化雰囲気以外でも生じることが明らかとなったが、しかしながら実用的な観点から考えた場合には、FPC の実用環境が大気中であるため酸化雰囲気における密着強度の低下、すなわち界面の酸化による低下が最も重要とされるべきである。過去の多くの文献では熱処理を大気中や酸素を含んだ不活性ガス中で行っているが、金属の酸化に寄与する成分には酸素に加えて水蒸気が存在する。一般的に大気中に含まれる水蒸気量は実用条件、場所、気候などによって大きく変動するため、水蒸気が Cr/ポリイミド界面の酸化に寄与するのであれば、密着強度を左右する大きな要因となりうる。電子

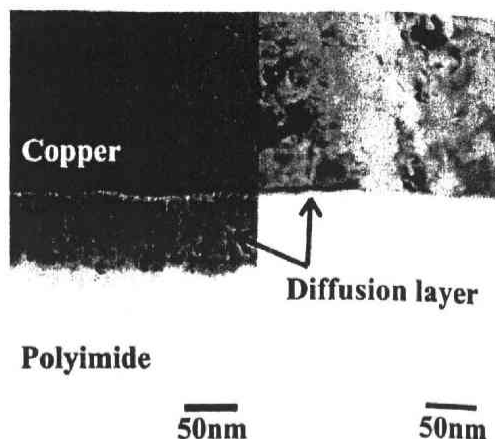
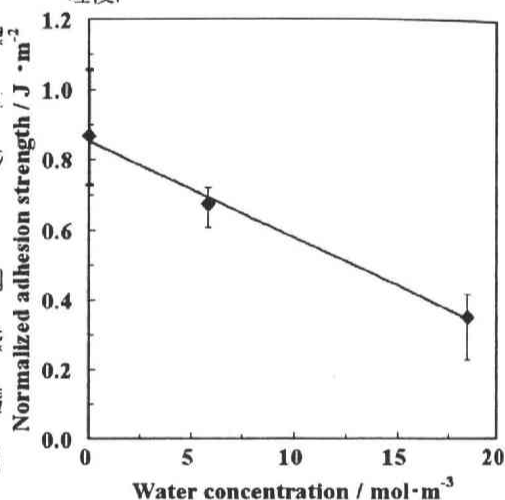


図1. 150℃-100 時間後の界面近傍 TEM 組織写真. (a)大気中熱処理後, (b)真空中熱処理後.



機器の加速寿命試験においては、高温高湿試験というものが一般的にあるが、本研究のような学術的な観点から密着強度と界面酸化に着目した報告はなかった。本研究では As-depo 試料と相対湿度 0 %、30 %、95 % の大気中でそれぞれ熱処理を行った試料を比較し、熱処理後の密着強度低下に及ぼす雰囲気中の湿度の影響を調べた。XPS 分析で界面に形成された酸化物量を測定すると、熱処理雰囲気中の湿度上昇に従って酸化物の形成量が増加しており、その酸化物層の厚さは 1 nm 前後と少ないものであったが、それに伴って密着強度の低下も顕著になっていた。得られた密着強度と、湿度を意味する雰囲気中水分量の関係をプロットしたものが図 2 になる。相対湿度 0 %、30 %、95 % の 3 つの測定値から、湿度の上昇と共に密着強度が単調に減少していることがわかる。これは雰囲気中の湿度が Cr/ポリイミド界面密着強度の影響因子であることを明確に示すと共に、界面の酸化が密着強度低下の原因であることがあらためて示されたといえる。

図 2. 85℃-100 時間熱処理における雰囲気中水分量と密着強度低下の関係。

Cr/ポリイミド界面における密着強度低下の原因には界面の酸化があり、またそれは雰囲気中の湿度によって促進されるものであった。本研究ではこのような要因が Ni や Ni-Cr 合金の場合ではどのように影響するのかについて更に調べを進めた。純 Ni、純 Cr、Ni-Cr 合金の組成別の密着強度特性を図 3 (a) に示す。これまで述べてきた純 Cr と純 Ni の結果を比較すると、純 Cr は As-depo 試料の密着強度が高いが、熱処理後に密着強度が低くなることが特徴であり、それに対して純 Ni は As-depo 試料の密着強度は低いものの熱処理後でも低下が少ないことがわかる。Ni/ポリイミド界面でも Cr の時と同様に界面近傍の酸化や水酸化が生じていることが分析で確認されたが、このような状況においても密着強度が低下しないということは、すなわち Ni は酸化によって密着強度が低下しない金属と考えることができる。Ni の密着強度が低下しない理由は明らかになっていないが、ポリイミドとの結合機構が Cr とは異なることや、Cu などと違ってポリイミドに対する分解作用を持たずにポリイミド中へ拡散するため、ロッキング効果のような作用をもたらしている可能性が考えられる。

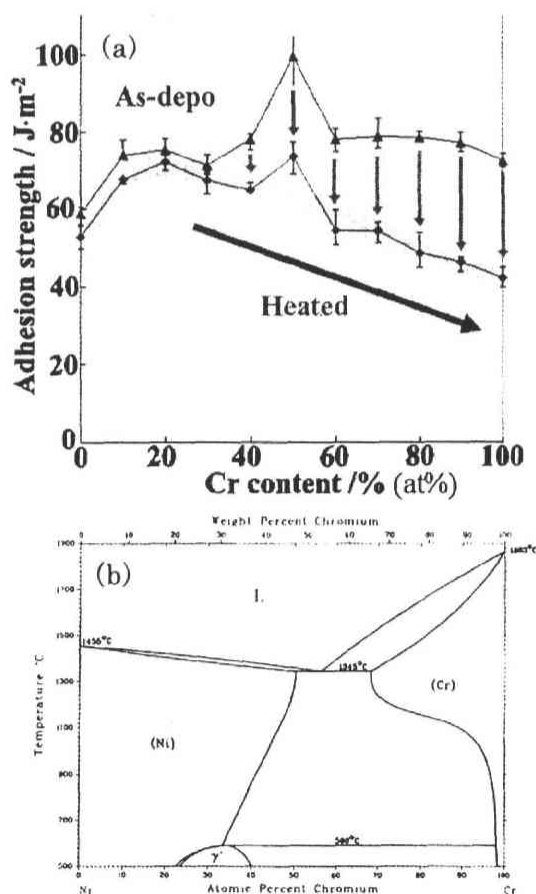


図 3. NiCr 合金における As-depo 試料と相対湿度 95% 大気中 85℃-100 時間熱処理後の密着強度の組成依存性(a)と、Ni と Cr の 2 元系相平衡状態図(b)。

一方、合金組成における密着強度に着目すると、Cr 濃度 30 % を境にそれ以下では熱処理による密着強度低下はかなり小さいものの、それ以上の濃度では濃度上昇に依存して密着強度低下が顕著になる傾向が見られた。組織観察・構造解析の結果、本研究で得られた Ni-Cr 合金膜は蒸着によって Cr 濃度 50 % 程度まで強制固溶された、過飽和 Ni-Cr 固溶体であった。このような場合、図 3 (b) に示した相平衡状態図から考えて、熱処理を行うことによって Ni 固溶体と Cr 固溶体に相分離し、天秤の法則から Cr 濃度の上昇に伴って、相分離後の Cr 固溶体の体積分率が增加するものと考えられる。既に述べたように Cr 固溶体は酸化によって密着強度が大幅に減少する性質を持つため、界面を占める Cr 相の領域が体積分率に依存すると考えれば、約 Cr 30 % 以上で密着強度低下が組成に依存する原因は Ni-Cr 層の相分離にあるということができる。相平衡状態図から考えると、2 相分離が生じるのは Cr 濃度 30 ~ 100 % 程度であり、密着強度低下が顕著になった組成範囲ともよく一致しているといえる。以上のことから、Ni-Cr 合金の密着強度低下の原因には Ni-Cr 合金の相分離と、分離後に Cr 相が界面を占める部分が酸化によって密着に寄与しなくなったことに原因があるといえる。

以上に述べてきたように、本研究では金属とポリイミドの界面に関して、熱処理後に密着強度が低下する原因について研究を行い、Cu、Cr、Ni、Ni-Cr のそれぞれについて密着強度減少の影響因子として拡散現象、界面の酸化、ポリイミドの劣化、金属層の相分離が密着強度を左右することを明らかにした。これらの現象の多くは雰囲気の影響、すなわちポリイミドがガス成分を透過する性質に起因したものが多くことから、既存のポリイミドと同様な優れた性質を持ち、ガス透過性の小さい有機膜が開発されれば、上記のような問題の解決は容易になると考えられる。また、純 Ni のように雰囲気の影響を受けにくい材料もあるため、金属膜の材料設計によっても問題の解決が図れると考えられる。現状では密着強度低下を左右する要因を明確に示した文献が無いことを考えると、学術的な観点から密着強度低下の原因を明らかにした本研究の結果は、今後の金属ポリイミド界面密着強度の発展に貢献するものと考えられる。

論文審査結果の要旨

現代における電子機器の高性能化は電子部品等の小型化や高密度化によって、同じ体積中により多くの機能を与えることで成し遂げられてきた。その結果、集積回路や周辺部品の顕著な高密度化に伴う信頼性の低下を回避することが高性能化へ向けた技術的課題の一つとなっている。本論文はこのような課題のうち、集積回路の接続等に用いられるフレキシブル回路基板（FPC）の界面密着強度の信頼性に関する研究報告である。

金属とポリイミドの界面密着強度は容易には得られるものではなく、また熱負荷によって界面の密着強度が低下してしまうなどの信頼性に影響を及ぼす問題があるため、これらを改善すべく多くの技術開発が行われてきた。しかしながら、依然として密着強度低下の問題があり高い密着強度を得ることは困難とされている。また、それらの取り組みは様々な改善策を提案するものであるが故に、密着強度の原理、現象の理解には繋がっておらず、密着強度の学術的観点からの基礎は不十分なままとなっているといえる。本論文はこのような学術基盤の欠落に研究の意義があると考え、金属／ポリイミド界面の密着強度が熱負荷で低下する原因の理解を主目的とし、熱処理雰囲気依存性を調べることで現象を詳細に理解し・密着強度低下のメカニズムの解明を行った。

本論文では過去の報告や実用の観点から重要と考えられるCu、Cr、Ni、Ni-Cr合金を選択し、ポリイミドと金属の界面密着強度に関わる諸現象が6つの章にまとめられている。

第1章は序論であり、金属と高分子ポリイミドに関する過去の知見を、電子論による反応機構、金属の拡散性、および密着強度のそれぞれの観点からまとめられており、本研究の背景と目的が理解できる。

第2章では過去の文献を引用しながら密着強度の評価方法をまとめており、密着強度測定の問題点とその解決方法、および本実験で用いた評価結果の1例が述べられている。

第3章では拡散が生じることを特徴とするCu/ポリイミド界面における、熱処理後のポリイミド中へのCu拡散と組織変化、および密着強度との関係が調べられている。観察された組織変化はポリイミド中へ酸化層が成長するものであり、この酸化層形成の本質はポリイミド中の酸素透過、Cuによるポリイミドの分解、Cuの酸化にあることを示すと共に、それらに起因した炭素層の形成が剥離挙動と密着強度に影響を及ぼすことを示した。

第4章では拡散が生じないことを特徴とするCr/ポリイミド界面において、密着強度に及ぼす熱処理雰囲気の影響を調べ、雰囲気条件によって密着強度低下のメカニズムが異なることを明らかにし、密着強度低下に及ぼす雰囲気条件の影響が大きいことを示した。第5章ではさらに大気雰囲気中の湿度上昇がもたらす影響を調査し、湿度上昇と界面酸化および密着強度低下に明確な相関関係がみられることを見出した。

第6章では第3章、第4章と同様な観点からNiおよびNi-Cr合金とポリイミドとの界面密着強度低下を調べるとともに、NiおよびCrとポリイミド界面で得られた基礎知見を用いてNi-Cr合金の密着強度が低下する原因を明らかにした。

以上、本論文では金属とポリイミドとの界面で生じる諸現象、およびそれらに伴う密着強度変化とその原因を明らかにしており、密着強度の改善に役立つ学術的基礎の拡大に貢献したといえる。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。